

# Adhésion - Adhérence : Silicone

**Résumé :** Le silicone, également connu sous le nom de polysiloxane, résulte de l'enchaînement d'atomes de silicium et d'oxygène, avec des groupes de différentes natures fixés sur l'atome de silicium. Le silicone trouve sa place dans de nombreux domaines d'applications tels que celui du bâtiment, du médical ou encore dans celui du transport. Ces propriétés de flexibilité, d'élasticité, de surface, de stabilité thermique et de toxicité en font de lui un candidat idéal pour répondre à de nombreuses problématiques et notamment celles liées aux notions d'adhésion et d'adhérence. Le silicone, obtenu par synthèse et hydrolyse de chlorosilane suivi de la polycondensation du diméthylchlorosilane, se présente généralement sous la forme d'élastomère. De nombreuses théories ont été établies afin de comprendre les mécanismes d'adhésion et d'adhérence entre silicone et substrat. L'étude ci-dessous, qui vient compléter le travail réalisé par ARBEZ Clément et CHOPIN Aurélien en 2019, met en avant la synthèse et les propriétés du silicone. De plus, les mécanismes à l'origine de l'adhésion entre silicone et substrat sont également étudiés afin de comprendre au mieux les interactions intermoléculaires. Enfin, une brève partie est dédiée aux applications, notamment en lien avec l'adhésion et l'adhérence afin d'avoir une idée plus précise de l'utilisation des silicones dont le principal est le polydiméthylsiloxane (PDMS).

## I. Introduction

Le silicone (polysiloxane) est un composé inorganique connu pour sa chaîne principale silicium-oxygène qui lui confère de nombreuses propriétés remarquables. Le silicone le plus couramment utilisé est le polydiméthylsiloxane (PDMS). Différents groupements peuvent être ajoutés au squelette principal, ce qui offre aux silicones un très large champ d'action quant à leurs applications. On en retrouve ainsi dans le domaine du bâtiment, du médical ou du transport. Il peut également se retrouver sous différentes formes: huile, gel, gomme, plastique "dur"<sup>1</sup>.

Chimiquement parlant, on nomme siloxane un composé possédant une ou plusieurs liaisons Si-O-Si. Ainsi, les polymères dérivant de ces siloxanes, c'est-à-dire possédant de nombreuses liaisons Si-O-Si, sont appelés polysiloxanes ou encore silicones.

Dans la nature, le silicium est surtout présent sous forme de dioxyde de silicium. Il représente environ 25% du poids de l'écorce terrestre mais n'existe pas naturellement sous sa forme pure. Le silicium n'est isolé qu'en 1823 par Berzelius. Les dérivés organiques du silicium sont ensuite étudiés par différents chimistes et c'est en 1938 que les silicones sont synthétisés pour la première fois par l'américain J.F. Hyde<sup>2</sup>. C'est en essayant de combiner les propriétés de composés de carbone avec celles de composés de silicium qu'il inventa les silicones. Suite à cette trouvaille, la société américaine Dow Corning fut créée en 1943 pour travailler sur les silicones et tenter de les commercialiser. Ces recherches ont mené à la création de différents types de résines, d'élastomères ou de vernis se révélant propice à de nombreuses applications. Aujourd'hui, des mastics à base de silicones permettent l'étanchéité à l'eau ou à l'air et peuvent être utilisés en tant que colle ou joint adhésif.

En effet, le silicium est à l'origine de composés possédant des qualités d'isolation ou d'adhésion.

On s'intéresse ici à l'utilisation du silicone en tant qu'adhésif, il convient donc de définir deux phénomènes appelés adhésion et adhérence.

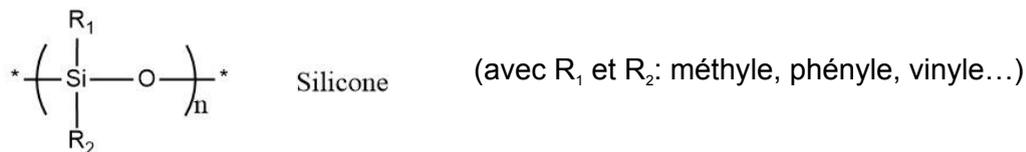
Ainsi, l'adhésion est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui se produit lorsque l'on met en contact deux matériaux. Les différentes théories de l'adhésion prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques.

L'adhérence est la force ou l'énergie nécessaire à la séparation de deux matériaux réunis par une surface commune.

Ces deux notions que sont l'adhésion et l'adhérence sont fondamentales dans l'assemblage de deux corps. Ces phénomènes mettent en jeu différents types de processus et font appel à des disciplines telles que la chimie, la physique des surfaces, la rhéologie ou encore la mécanique.

## II. Procédé de mis en oeuvre

La principale particularité du polysiloxane est la présence de sa chaîne principale constituée de liaisons silicium-oxygène qui induit de nombreuses propriétés physico-chimiques<sup>3</sup> très intéressantes au silicone. Voici une formule simplifiée d'une silicone:



Le silicone le plus commun est le PDMS (polydiméthylsiloxane), soit le cas où :  $R_1=R_2=Me$

Afin de simplifier l'écriture, les dérivés siloxaniques sont classés selon le nombre de liaisons silicium-oxygène. Voici les formules des différents motifs siloxaniques:

- M (Monofonctionnel):  $R_3SiO_{1/2}$
- D (Difonctionnel):  $R_2SiO$
- T (Trifonctionnel):  $RSiO_{3/2}$
- Q (Tétrafonctionnel):  $SiO_2$

Intéressons nous maintenant à un procédé de synthèse conduisant au silicone<sup>2,4</sup>.

Le réactif initial est le dioxyde de silicium ( $SiO_2$ ). En effet, dans la nature le silicium est surtout présent sous forme de dioxyde de silicium. L'objectif est alors d'isoler le silicium et ceci est rendu possible lors d'un chauffage au four électrique, soit la réaction suivante:



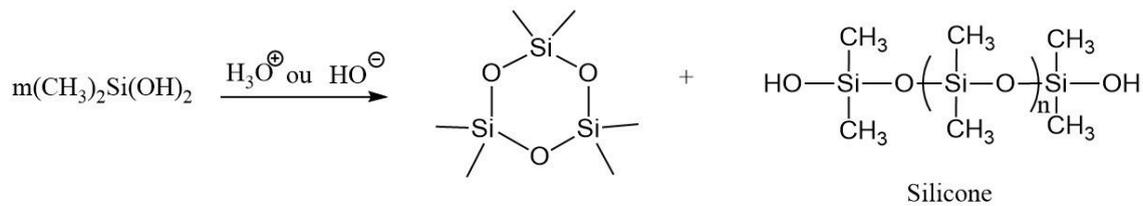
Il faut dorénavant transformer le silicium en substance réactive afin d'obtenir des composés qui conduiront au silicone. L'intermédiaire réactionnel que l'on cherche à obtenir est le diméthylchlorosilane. La réaction suivante donne lieu à un mélange de chlorosilanes contenant principalement du diméthylchlorosilane (la réaction s'effectue à environ 300°C) :



Les différents chlorosilanes sont ensuite séparés par distillation afin de récupérer uniquement le diméthylchlorosilane. Ce dernier est alors hydrolysé afin d'enlever le chlore. La réaction est réalisée en présence d'eau en excès :



L'intermédiaire obtenu est le diméthylsilanediol qui se condense facilement et rapidement. De plus, HCl est recyclé et mis à réagir avec du méthanol pour former du chlorure de méthyle ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) qui est utilisé en tant que réactif dans la réaction précédente. Enfin, la polycondensation (polymérisation par déshydratation) conduit à la formation du squelette composé des liaisons silicium-oxygène. On obtient alors le silicone :



Il est important de noter que la longueur de la chaîne ainsi que la nature des groupements latéraux sont à ajuster en fonction de l'utilisation souhaitée du silicone et des propriétés recherchées.

### III. Propriétés et interactions des silicones

Les propriétés des silicones sont induites par le squelette riche en silicium et plus particulièrement grâce aux enchaînements silicium-oxygène<sup>3,4</sup>. En effet, l'enchaînement de ce type d'atome permet d'apporter au silicone de bonnes propriétés en termes de :

- stabilité thermique et de résistance face aux conditions oxydantes notamment grâce à une énergie de liaison Si-O relativement élevée (439 kJ/mol ; pour comparaison, énergie de liaison C-C, 353 kJ/mol)
- flexibilité et mobilité des chaînes polymères grâce à un grand angle de valence entre les atomes Si-O-Si (145°)
- propriété mécanique et déformation avec un allongement à rupture important dû à la grande élasticité et flexibilité des chaînes polymères
- propriété de surface avec un caractère plus ou moins hydrophobe dû aux groupements apolaires présents sur la chaîne polymère (tel que le polydiméthylsiloxane PDMS)
- toxicité (grande innocuité)

Lors de l'utilisation du silicone en tant qu'adhésif, un certain nombre d'interactions se développent entre le matériau et l'adhésif, on parle alors de mécanisme d'adhésion. Plusieurs types d'interactions peuvent être mises en évidence. Des liaisons interatomiques ou intermoléculaires peuvent se développer entre l'adhésif et le substrat. La force de ces interactions dépend des atomes et des niveaux d'énergies. Nous pouvons distinguer les

forces à longues distances et les forces à courtes distances. Les forces à longues distances sont généralement des interactions de faibles énergies telles que les forces de Van der Waals. Elles regroupent les interactions de Keesom, qui sont des interactions dipôle/dipôle, les interactions de Debye, qui font référence aux interactions dipôle induit/dipôle et les forces de London, qui sont des interactions dipôle induite/dipôle induit. A l'inverse, les forces à courtes distances sont des interactions intermoléculaires de plus forte énergie. Elles regroupent les liaisons covalentes, ioniques ou métalliques. Dans le cas des interactions entre le silicone et un substrat, ce sont des liaisons covalentes qui se développent par la mise en commun des électrons de la couche de valence et ainsi permettre l'adhésion. Enfin, des liaisons hydrogènes peuvent être à l'origine de l'adhésion entre le silicone et un substrat. Selon la nature du substrat, des interactions hydrogène peuvent se développer entre l'atome d'oxygène du silicone et un atome d'hydrogène du substrat, ou à l'inverse, un atome d'oxygène du substrat peuvent développer des interactions hydrogène avec un atome d'hydrogène présent sur les groupes de l'atome du silicium (exemple avec les groupements méthyl présent sur le PDMS). Cependant, le mécanisme d'adhésion entre deux matériaux dépend de plusieurs facteurs tels que la rugosité du substrat ou encore la présence de couche d'oxyde dans le cas de matériaux métalliques c'est pourquoi certains traitements, que ce soit thermique, chimique ou mécanique sont nécessaires pour faciliter l'adhésion.

Afin d'illustrer les propriétés du silicone et le mécanisme d'adhésion, prenons l'exemple du collage de verre<sup>5</sup>. Dans cette application, le silicone permet de faire le lien entre le verre et un autre matériau, tel que le cadre d'une fenêtre, généralement en PVC. L'une des premières propriétés mises en jeu dans ce type d'application est la résistance mécanique du joint silicone. En effet, ce dernier se doit de se déformer sous le poids du verre sans rompre. Le joint doit également présenter une bonne stabilité thermique. Il doit être capable de résister à une certaine plage de température (-20°C à 60°C) et dans le temps. De plus, il doit assurer l'étanchéité du système, un caractère hydrophobe du silicone est donc attendu. L'adhésion entre le verre et le silicone peut se faire par interaction covalente mais également par la création de liaisons hydrogènes entre les atomes d'oxygènes du verre et les atomes d'hydrogènes dans le cas où le silicone est du PDMS par exemple. La nature des interactions entre le silicone et le PVC sont similaires, des liaisons covalentes vont se former afin d'assurer l'adhésion du silicone avec le PVC. Cependant, comme décrit précédemment, ces interactions vont dépendre d'autres facteurs tels que de l'état de surface du verre ou du PVC.

#### **IV. Applications**

Les adhésifs à base de silicone trouvent de nombreuses applications et notamment dans le domaine du bâtiment<sup>6</sup>. En effet, ils sont en grande partie utilisés pour leur élasticité et leur étanchéité, leur large gamme en termes de stabilité thermique, leur durabilité en application extérieur et leur résistance à l'eau. Par exemple, les mastics silicones sont utilisés dans le domaine du bâtiment pour deux types d'applications. Ils peuvent être utilisés pour assurer l'étanchéité de certains systèmes, on parle alors de "joint d'étanchéité". Ces types de mastics sont destinés à absorber les mouvements de divers éléments présents dans ce type d'application. Typiquement, nous retrouvons les joints de dilatation, de rupture ou de tassement. En termes de propriétés, les mastics participent peu à la tenue mécanique

de l'ensemble mais se doivent d'être inerte chimiquement et de présenter une bonne propriétés au niveau de la durabilité dans le temps. Les mastics à base de silicone sont également utilisés pour assurer un assemblage structurel, et donc dans ce cas, la tenue mécanique est primordiale. Par exemple, les mastics sont utilisés pour les verres collés, en assurant l'adhésion entre le verre et le reste de la structure. Les mastics silicone sont en grande partie utilisés pour ce type d'application car ils présentent une bonne résistance aux UV et qu'ils ont la capacité d'avoir une durée de vie relativement longue. La norme ISO 8339-2005<sup>7</sup> régit les différentes propriétés que doivent assurer les mastics silicones dans le domaine de la construction et plus particulièrement les propriétés mécaniques. Cette norme a pour but d'étudier les propriétés mécaniques des mastics en réalisant des tests de tractions jusqu'à rupture de l'éprouvette. Ces tests permettent de déterminer l'allongement à rupture des éprouvettes ainsi que le module de Young. Cette norme fait également référence à la norme ISO 6927-2012<sup>8</sup>, qui elle permet de classer les différents mastics selon leur propriétés mécaniques, rhéologiques et leur propriétés d'adhésion. Cette classification tient également compte de l'état du mastic, c'est-à-dire, sous forme d'élastomère solide, de suspension ou bien encore de solution aqueuse.

Les silicones sont également utilisés dans d'autres domaines tel que celui du transport et de l'automobile<sup>6</sup>, notamment pour le collage des phares, pour assurer l'étanchéité au niveau des ouvertures tel que les portières, ou encore pour assurer l'isolation de certains composants électroniques tels que les capuchons de bougies. Les silicones sont aussi très largement utilisés dans le domaine médical et paramédical du fait de leur innocuité, inertie chimique, de leur résistance à l'eau et de leur durabilité. On retrouve leur utilisation pour différentes applications telles que les implants, les prothèses ou encore les joints pour différents appareils médicaux (dialyseurs).

Les silicones sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications divers et variés. Cependant, nous pouvons noter que les propriétés recherchées et mises en jeu dans ces applications sont souvent similaires. Nous noterons que l'étanchéité, l'élasticité, la durabilité, l'innocuité et la stabilité thermique sont les propriétés pour lesquelles les silicones suscitent le plus d'intérêts.

## Références bibliographiques

- (1) Thèse Gros, C. - Durabilité de joints adhésifs silicone sous conditions environnementales sévères : application au packaging en électronique de puissance ; **2006**
- (2) SILICONES - <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/SILICONES.htm> ; **(accessed Nov 19, 2020)**
- (3) Biron, M. - Silicones ou siloxanes - Structure et propriétés ; *Techniques de l'ingénieur* **2007**
- (4) De Buyl, F. - Silicone Sealants and Structural Adhesives ; *International Journal of Adhesion and Adhesives* ; **2001**
- (5) Dupont, E. - DESCRIPTION DES SYSTEMES ; **1995**
- (6) Biron, M. - Silicones ou siloxanes - Applications - *Techniques de l'ingénieur* ; **2007**
- (7) Norme ISO 8339:2005 - Construction Immobilière - Mastics - Détermination Des Propriétés de Traction (Allongement Jusqu'à Rupture) ; **June 2005**
- (8) Norme ISO 6927:2012 - Bâtiments et Ouvrages de Génie Civil - Mastics - Vocabulaire ; **July 2012**